

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
30 mai 2002 (30.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/41867 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/48  
(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03570

(22) Date de dépôt international :  
14 novembre 2001 (14.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/15021 21 novembre 2000 (21.11.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : JOSSO, Mar-  
tin [FR/FR]; 25, rue de Sommerard, F-75005 Paris (FR).

(74) Mandataire : MISZPUTEN, L.; L'Oréal/D.P.I., 6, rue  
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COLOURED SELF-TANNING COMPOSITIONS COMPRISING COCHINEAL CARMINE

(54) Titre : COMPOSITIONS AUTOBRONZANTES COLOREES COMPORTANT DU CARMIN DE COCHENILLE

(57) Abstract: The invention concerns a coloured cosmetic and/or dermatological composition, for topical use for skin tanning and/or browning, characterised in that it comprises in a cosmetically acceptable carrier, at least a monocarbonylated or polycarbonylated self-tanning agent, at least cochineal carmine and at least a UV filtering system selected among: (a) a filtering system comprising at least an active organic filter in UV-A and/or UV-B selected among camphor derivatives; triazine derivatives; benzotriazole derivatives; imidazolines; bis-benzotriazole derivatives; methylene-bis-(hydroxyphenyl benzotriazole) derivatives; benzalmonate derivatives; filter polymers and filter silicones;  $\alpha$ -alkylstyrene derived dimers or mixtures thereof; (b) a filtering system consisting of the association of organic UV filters; octocrylene, ethylhexyl methoxycinnamate and benzophenone-3. The inventive coloured composition does not discolour in time and exhibits good self-tanning efficiency on the skin (colouring intensity and strength). The invention also concerns the use of said compositions for said cosmetic application.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition cosmétique et/ou dermatologique colorée, à usage topique pour le bronzage et/ou le brunissage artificiels de la peau, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent autobronzant mono- ou polycarbonylé, au moins le carmin de cochenille et au moins un système filtrant les radiations UV choisi parmi: un système filtrant comprenant au moins un filtre organique actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B choisi parmi les dérivés du camphre; les dérivés de triazine; les dérivés de benzotriazole; les imidazolines; les dérivés bis-benzotriazole; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole); les dérivés de benzalmonate; les polymères filtres et silicones filtres; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ou leurs mélanges; un système filtrant constitué de l'association de filtres UV organiques: octocrylene, ethylhexyl methoxycinnamate et benzophenone-3. La composition colorée selon l'invention ne se décolore pas dans le temps et présente d'autre part une bonne efficacité auto-bronzante sur la peau (intensité et tenue de la coloration).

WO 02/41867 A1

## COMPOSITIONS AUTOBRONZANTES COLOREES COMPORTANT DU CARMIN DE COCHENILLE

L'invention concerne des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques colorées à usage topique destinées au bronzage et/ou au brunissage artificiels de la peau, caractérisées par le fait qu'elle comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent autobronzant mono- ou polycarbonylé, au moins le carmin de cochenille et un système filtrant UV particulier que l'on définira plus loin.

On sait que les composés mono- ou polycarbonylés tels que par exemple l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrulose, la dihydroxyacétone (DHA) sont des produits particulièrement intéressants qui sont couramment utilisés en cosmétique comme agents de bronzage artificiel de la peau.

Appliqués sur la peau, notamment sur le visage, ces composés permettent d'obtenir un effet de bronzage ou de brunissage d'apparence plus ou moins semblable à celui qui peut résulter d'une exposition prolongée au soleil (bronzage naturel) ou sous une lampe UV. Une telle utilisation présente en outre pour avantage d'éviter totalement les risques de réaction cutanée généralement attachés aux expositions prolongées précitées (érythèmes, brûlures, perte d'élasticité, apparition de rides, vieillissement prématuré de la peau, et autres).

Pour mieux visualiser l'application des formulations autobronzantes sur la peau ou pour les rendre plus esthétiques, on incorpore généralement dans la composition des colorants organiques hydrosolubles ou liposolubles ou bien des pigments minéraux comme les oxydes de fer. Afin d'obtenir une large gamme de nuances ou s'il on souhaite visualiser sur la peau l'application du produit autobronzant par une teinte proche de la peau, la présence des colorants rouges dans la composition est nécessaire.

Les oxydes de fer sont généralement incompatibles avec les composés mono- ou polycarbonylés et plus particulièrement la dihydroxyacétone (DHA). Les colorants liposolubles ont pour inconvénients de teindre les articles de conditionnement et de tacher la peau et les vêtements. Les formulations autobronzantes colorées à base de colorants hydrosolubles organiques rouges ne présentent pas ces inconvénients mais ont généralement tendance à se décolorer dans le temps.

La présente invention recherche de nouvelles compositions autobronzantes colorées à base d'un composé mono- ou polycarbonylé et contenant au moins un colorant rouge qui ne présentent pas les inconvénients définis ci-dessus et notamment qui ne se décolorent pas dans le temps et présentent d'autre part une bonne efficacité autobronzante sur la peau (intensité et tenue de la coloration).

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse, et ceci de façon tout à fait inattendue et surprenante, qu'il est possible d'améliorer la stabilité dans le temps de la couleur de compositions autobronzantes colorées en utilisant comme colorant rouge le carmin de cochenille. Les compositions obtenues ne présentent pas les inconvénients indiqués ci-dessus propres à l'utilisation des colorants de l'art antérieur.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Conformément à l'un des objets de la présente invention, il est donc maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques et/ou dermatologique colorées, à usage topique pour le bronzage et/ou le brunissage artificiels de la peau, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent autobronzant mono- ou polycarbonylé, au moins le carmin de cochenille et un système filtrant les radiations UV choisi parmi :

(a) un système filtrant comprenant au moins un filtre organique actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B choisi parmi les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de benzotriazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les dérivés de benzalmalonate ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ou leurs mélanges ;

(b) un système filtrant constitué de l'association de filtres UV organiques : octocrylene, ethylhexyl methoxycinnamate et benzophenone-3.

Dans la suite de la présente description, on entend par « système filtrant les radiations UV » par un agent filtrant les radiations UV constitué soit d'un composé unique filtrant les radiations UV soit un mélange de plusieurs composés filtrant les radiations UV, par exemple mélange comprenant un filtre UVA et un filtre UVB.

Le carmin de cochenille utilisé conformément à la présente invention est un pigment organique couramment utilisé dans l'industrie alimentaire et dans la fabrication de produits cosmétiques de maquillage ou de teinture des cheveux. Il correspond au complexe d'aluminium de l'acide carminique de la cochenille qui est le colorant extrait de l'insecte femelle séché de l'espèce *Coccus cacti*. Il est également connu notamment sous les noms suivants : CI 75470, Natural Red 4, Carminic Acid, Carmine 5297, Carmine Ultra-Fine, Carminic Acid Lake , E120.

Il est de préférence présent dans les compositions de l'invention dans des concentrations allant de 0.0001 à 0.5% en poids et plus préférentiellement de 0.001% à 0.2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents autobronzants mono ou polycarbonylés sont choisis par exemple parmi l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrulose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones telles que décrits dans la demande de brevet FR 2466492 et WO 9735842, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones telles que décrits dans la demande de brevet EP-A-0903342 .

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention on utilisera plus particulièrement comme agent autobronzant la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir en plus d'autres agents de coloration artificielle de la peau parmi lesquels on peut citer notamment :

(i) les dérivés indoliques comme les monohydroxyindoles tels que décrits dans le brevet FR2651126 ( ie : 4-, 5-, 6- ou 7-hydroxyindole) ou les di-hydroxyindoles tels

que décrits dans le brevet EP-B-0425324 (ie : 5,6-dihydroxyindole, 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole) ;

(ii) les extraits végétaux agents de coloration artificielle de la peau tels que :

- les extraits de bois rouges "insolubles" du genre *Pterocarpus* et du genre *Baphia* comme le *Pterocarpus santalinus*, le *Pterocarpus osun*, le *Pterocarpus soyauxii*, le *Pterocarpus erinaceus*, le *Pterocarpus indicus* ou encore le *Baphia nitida* tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0 971683 ;
- les extraits végétaux du genre *Saxifraga* comme le *Saxifraga cuneifolia*, *Saxifraga glaucescens*, *Saxifraga rotundifolia*, *Saxifraga granulata*, *Saxifraga bulbifera*, *Saxifraga umbrosa*, *Saxifraga tridactylites* ;
- les extraits végétaux du genre *Sorgho* comme le *Sorghum caudatum*, le *Sorghum Bicolor*.

Au sens de la présente invention, on entendra, par « agent de coloration artificielle de la peau », toute substance ayant une affinité particulière pour la peau lui permettant de conférer à cette dernière une coloration durable qui ne s'élimine ni à l'eau ni à l'aide d'un solvant, et qui résiste à la fois au frottement et au lavage par une solution contenant des tensioactifs. Une telle coloration durable se distingue donc de la coloration superficielle et momentanée apportée par exemple par un produit de maquillage.

Les agents autobronzants conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions dans des proportions allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition

Les systèmes filtrant les radiations UV conformes à l'invention sont choisis parmi :

- (a) un système filtrant comprenant au moins un filtre organique actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B choisi parmi les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP 933376 119; les dérivés de benzotriazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle tels que décrits dans les brevets EP-A-0669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 et EP-A-893 119 ; les dérivés de benzalmalonate ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 et leurs mélanges ; ledit filtre UV pouvant être hydrosoluble, liposoluble ou bien insoluble dans les solvants cosmétiques couramment utilisés ;
- (b) un système filtrant constitué de l'octocrylène, l'ethylhexyl methoxycinnamate et du benzophenone-3

Parmi les dérivés du benzylidène camphre, on peut citer les composés suivants désignés sous leur nom INCI :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
- 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,

- Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Parmi les dérivés de la triazine, on peut citer les composés suivants désignés sous leur nom INCI :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA GEIGY,
- Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

Parmi les dérivés de benzotriazole, les silicones filtres ou les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole), on peut citer :

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE,
- Méthylène bis-benzotriazolyl tetraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Parmi les dérivés de bis-benzazolyle, on peut citer :

- Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER.

Parmi les dérivés d'imidazolines, on peut citer :

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Parmi les dérivés du benzalmalonate et les silicones filtres :

- Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE
- et leurs mélanges.

Les filtres UV organiques préférés sont choisis parmi les composés suivants :

- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
- 4-Méthylbenzylidene camphor,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate
- Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol,
- Drometrizole Trisiloxane,

et leurs mélanges

Les filtres UV organiques sont plus particulièrement choisis parmi terephthalylidene dicamphor sulfonic acid et drometrizole trisiloxane ou leur mélange.

Le système filtrant (a) conforme à l'invention tel que défini ci-dessus peut contenir en plus d'autres filtres UV organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UVB additionnels choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques ; les dérivés de la benzophénone, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzimidazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) et leurs mélanges.

Comme exemples de filtres organiques additionnels conformes à l'invention, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

- Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylméthane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylméthane,

Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate :

- Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
- Benzophenone-5
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY
- Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » PAR AMERICAN CYANAMID
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,
- Benzophenone-12

Dérivés du phenyl benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,

Dérivés anthraniliques :

- Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Le filtre UV organique additionnel plus particulièrement préféré est le composé ethylhexyl methoxycinnamate.

Un système filtrant (a) particulièrement préféré de l'invention conforme à l'invention est constitué d'un mélange du composé terephthalylidene dicamphor sulfonic acid, du drometrizole trisiloxane et de l'ethylhexyl methoxycinnamate.

Le système filtrant (b) conforme à l'invention est constitué de l'octocrylène, de l'ethylhexyl methoxycinnamate et du benzophenone-3

L'octocrylene utilisé peut être le produit commercial vendu sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF. L'ethylhexyl methoxycinnamate utilisé est notamment le produit commercial vendu sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE. Le benzophenone-3 utilisé (appelé encore oxybenzone) est notamment le produit commercial vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir en plus des filtres inorganiques. Les filtres UV inorganiques sont généralement choisis parmi des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

Chacun des filtres UV conformes à l'invention est généralement présent dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les polymères, les propulseurs, les antagonistes de substance P, les anti-inflammatoires, les anti-microbiens, les agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants naturels ou de synthèse autres que le carmin de cochenille, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (paraffine); végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les fomes de xanthane, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthyl cellulose.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.



Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, ou sous la forme d'un gel ou d'un gel crème, sous la forme d'une lotion, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).

L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique pour bronzer et/ou brunir artificiellement la peau, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur celle-ci une quantité efficace d'une composition telle que définie ci-dessus.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

## **EXEMPLES**

### **Exemple 1 : Crème autobronzante rouge :**

- Mélange de monostéarate de glycéryle et de PEG-100-stéarate (SIMULSOL 165-SEPPIC)	1,75% en poids
- Alcool stéarylique	0,25% en poids
- Drometrizole trisiloxane	1.5% en poids
- Octyl Methoxycinnamate	7.5% en poids
- Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid	0.5% en poids
- Stéaroxytriméthylsilane	0,6% en poids
- Diméthicone	1% en poids
- Silicone volatile	8% en poids
- Diméthiconol	0,7% en poids
- Gomme de Xanthane	0,2% en poids
- Glycérine	4% en poids
- Propylène glycol	4% en poids
- Dihydroxyacétone	5% en poids
- CI 75470 / Carmine	0,01% en poids
- Sodium acrylate/sodium Acryloyldiméthyl taurate et isohexadecane (Simulgel EG - SEPPIC)	2 % en poids
- Soude	qsp pH = 6,3
- Conservateurs	qs
- Eau purifiée	qsp
	100% en poids

**Exemple 2**

- Mélange d'alkyl polyglucosides et d'alcools gras (Montanov 202- SEPPIC)	2% en poids
- Mélange de monostéarate de glycéryle et de PEG-100-stéarate (SIMULSOL 165-SEPPIC)	1,75% en poids
- Isohexadecane	4% en poids
- Benzoate d'alcools en C12-15 (Finsolv TN- Finetex)	4% en poids
- Tri-Citrate d'alcool en C14-15	3% en poids
- (Cosmacol ECL- Condea Augusta)	1% en poids
- Cyclométhicone	7.5% en poids
- Octyl Methoxycinnamate	1.5% en poids
- Drometrizole trisiloxane	0,05% en poids
- CI 75470 / Carmine	
- Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid	0.5% en poids
- Glycerine	4% en poids
- Propylène glycol	4% en poids
- Mélange de tocopherols naturels dans l'huile de soja	0.1% en poids
- Dihydroxyacétone	5,0% en poids
- Talc	1% en poids
- Amidon de maïs réticulé	1% en poids
- Ethanol	4,5% en poids
- Polyacrylamide (Sepigel 305 - SEPPIC)	1,5% en poids
- Soude	qsp pH = 5,2
- Conservateurs	qs
- Eau purifiée	qsp 100% en poids

**Exemple 3 : Crème autobronzante rouge :**

- Mélange de monostéarate de glycéryle et de PEG-100-stéarate (SIMULSOL 165-SEPPIC)	1,75% en poids
- Alcool stéarylique	0,25% en poids
- Octocrylène	5% en poids
- Octyl Méthoxycinnamate	5% en poids
- Benzophénone-3	2% en poids
- Stéaroxytriméthylsilane	0,6% en poids
- Diméthicone	1% en poids
- Silicone volatile	8% en poids
- Diméthiconol	0,7% en poids
- Gomme de Xanthane	0,2% en poids
- Glycérine	4% en poids
- Propylène glycol	4% en poids
- Dihydroxyacétone	5% en poids
- CI 75470 / Carmine	0,01% en poids
- Sodium acrylate/sodium Acryloyldiméthyl taurate et isohexadecane	

(Simulgel EG - SEPPIC)

2 % en poids

- Conservateurs qs

- Eau purifiée qsp

100% en poids

La composition présente une couleur rouge. Après 1 mois de conservation à température ambiante, on n'observe aucun phénomène de décoloration.

#### **Exemple 4 (comparatif)**

Identique à la composition de l'exemple 3 mais on remplace le carmin de cochenille par le colorant hydrosoluble CI 15985/YELLOW 6 dans la même concentration.

La composition présente une couleur orange. Elle se décolore complètement après 1 mois de conservation à température ambiante.

#### **Exemple 5 (comparatif)**

Identique à la composition de l'exemple 3 mais on remplace le carmin de cochenille par le colorant hydrosoluble CI 16035/RED 40 dans la même concentration.

La composition présente une couleur rouge / rose. Elle se décolore complètement après 1 mois de conservation à température ambiante.

#### **Etude comparative de l'évolution de la couleur après 1 mois de conservation à température ambiante**

Les mesures colorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un colorimètre Minolta CM 1000. Un échantillon de chaque composition des exemples 3, 4 et 5 a été analysé. Pour chaque échantillon, les valeurs de  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  (où  $L$  représente la luminance,  $a$  représente l'axe rouge-vert ( $-a$  = vert,  $+a$  = rouge) et  $b$  représente l'axe jaune-bleu ( $-b$  = bleu,  $+b$  = jaune)) ont été mesurées et la variation de couleur  $\Delta E^*$  a été calculée à partir des variations  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$  entre la composition de l'exemple 3, 4 ou 5 après 1 mois de conservation à température ambiante et la composition correspondante avant le test de stabilité de la couleur selon l'équation suivante :

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Plus  $\Delta E^*$  est faible, plus la variation de couleur est réduite.

COMPOSITION	Couleur avant le test			Couleur après 1 mois à température ambiante			Variation de la couleur			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta L$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
Exemple 3	79.36	13.88	-0.18	77.46	10.89	2.57	-1.90	-2.99	2.75	4.48
Exemple 4	83.05	10.83	28.24	84.77	-3.49	11.44	1.72	-14.32	-16.80	22.14
Exemple 5	75.4	27.7	9.74	84.15	-2.41	12.26	8.75	-30.11	2.52	31.46

## **REVENDEICATIONS**

1. Composition cosmétique et/ou dermatologique colorée, à usage topique pour le bronzage et/ou le brunissage artificiels de la peau, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent autobronzant mono- ou polycarbonylé, au moins le carmin de cochenille et un système filtrant les radiations UV choisi parmi :

(a) un système filtrant comprenant au moins un filtre organique actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B choisi parmi les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de benzotriazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les dérivés de benzalmalonate ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ou leurs mélanges ;

(b) un système filtrant constitué de l'association de filtres UV organiques : octocrylene, ethylhexyl methoxycinnamate et benzophenone-3.

2. Composition selon la revendication 1, où le carmin de cochenille est présent dans des concentrations allant de 0.0001 à 0.5% en poids et plus préférentiellement de 0.001% à 0.2 % par rapport au poids total de la composition.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, où l'agent autobronzant mono ou polycarbonylé est choisi parmi l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrulose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones ou leurs mélanges.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où l'agent autobronzant mono ou polycarbonylé est la dihydroxyacétone (DHA).

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un autre agent de coloration artificielle de la peau .

6. Composition selon la revendication 5, où ledit agent de coloration est choisi parmi :

- les monohydroxyindoles ;
- les di-hydroxyindoles ;
- les extraits végétaux agents de coloration artificielle de la peau.

7. Composition selon la revendication 6 où les extraits végétaux agents de coloration sont choisis parmi :

- les extraits de bois rouges "insolubles" du genre *Pterocarpus* et du genre *Baphia* ;
- les extraits végétaux du genre *Saxifraga* ;
- les extraits végétaux du genre *Sorgho*.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où le ou les agents autobronzants mono- ou polycarbonylés sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, où le système filtrant (a) comprend au moins un filtre UV organique est choisi parmi :

- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
  - 4-Methylbenzylidene camphor,
  - Anisotriazine,
  - Ethylhexyl triazone,
  - Diethylhexyl Butamido Triazone,
  - Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
  - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate
  - Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

10. Composition selon la revendication 9 où le filtre UV organique est choisi parmi :

- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
  - Drometrizole Trisiloxane,
- et leur mélange.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par fait que le système filtrant (a) comprend en plus un filtre UV organique additionnel actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B.

12. Composition selon la revendication 11, où le ou les filtres UV organiques additionnels sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques ; les dérivés de la benzophénone , les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzimidazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque et leurs mélanges.

13. Composition selon la revendication 12 où le ou les filtres UV organique additionnel est le composé ethylhexyl methoxycinnamate.

14. Composition selon la revendication 13 où le système filtrant (a) est constitué de l'association de filtres UV organiques : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid, drometrizole trisiloxane et ethylhexyl methoxycinnamate.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par fait qu'elle comprend en plus un filtre UV inorganique.

16. Composition selon la revendication 15, où le filtre inorganique est choisi parmi les pigments ou les nanopigments d'oxydes métalliques enrobés ou non.

17. Composition selon la revendication 16, où le filtre UV inorganique est choisi parmi les nanopigments, enrobés ou non enrobés, d'oxyde de titane, de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, où chacun des filtres UV est présent dans des proportions allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion, simple ou complexe

20. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile.

21. Composition selon la revendication 18 ou 19, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une lotion, de poudre, de bâtonnet solide, d'une mousse aérosol ou d'un spray.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre des adjuvants cosmétiques classiques choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les silicones, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les polymères, les propulseurs, les antagonistes de substance P, les anti-inflammatoires, les anti-microbiens, les agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants naturels ou de synthèse autres que le carmin de cochenille.

23. Procédé de traitement cosmétique pour bronzer et/ou brunir artificiellement la peau, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur celle-ci une quantité efficace d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 22.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/FR 01/03570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 060 738 A (NEUTROGENA CORP) 20 December 2000 (2000-12-20) page 4, paragraph 30; claims	1-6, 9-23
X	US 6 113 888 A (WOODIN JR FREDERICK W ET AL) 5 September 2000 (2000-09-05) column 4, line 49-60 column 6, line 14-30; claims	1-6, 9-23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2002

Date of mailing of the international search report

19/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03570

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1060738	A	20-12-2000	US	6214322 B1		10-04-2001
			EP	1060738 A2		20-12-2000
US 6113888	A	05-09-2000	EP	1060736 A2		20-12-2000



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationale No  
 PCT/FR 01/03570

 A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
E	EP 1 060 738 A (NEUTROGENA CORP) 20 décembre 2000 (2000-12-20) page 4, alinéa 30; revendications	1-6, 9-23
X	US 6 113 888 A (WOODIN JR FREDERICK W ET AL) 5 septembre 2000 (2000-09-05) colonne 4, ligne 49-60 colonne 6, ligne 14-30; revendications	1-6, 9-23

<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:  *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  12 février 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  19/02/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Beyss, E	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Internationale No

PCT/FR 01/03570

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1060738	A	20-12-2000	US 6214322 B1 EP 1060738 A2	10-04-2001 20-12-2000
US 6113888	A	05-09-2000	EP 1060736 A2	20-12-2000